

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245834

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C01D 15/00

(21)Application number : 08-056085

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 13.03.1996

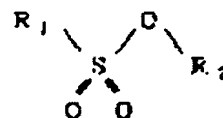
(72)Inventor : SHIMA KUNIHISA
KOMINATO ASAO
YASUKAWA SHIGEKI
MORI SHOICHIRO

(54) ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the cycle characteristic of an organic solvent-containing electrolytic solution by specifying the concentration of alkyl alkanesulfonate, regarding an electrolytic solution for lithium secondary batteries which contains a lithium salt, an organic solvent, and the alkyl alkanesulfonate having a specified formula.

SOLUTION: An electrolytic solution for lithium batteries is produced and the electrolytic solution contains a lithium salt as a solute, an organic solvent in which the lithium salt can be dissolved, and alkyl alkanesulfonate having the formula I (wherein R₁, R₂ are respectively independent and stand for alkyl groups of 1-6 carbons). In the production, LiPF₆ is used as the lithium salt, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc., are used as the organic solvent, and methyl methanesulfonate, ethyl methanesulfonate, etc., are used as the alkyl alkanesulfonate and its concentration is controlled to be 0.1-50wt.%. Consequently, a coating film having high lithium ion permeativity is formed by the reaction of the alkyl alkanesulfonate on the surface of a carbon-based electrode and decomposition deterioration of the electrolytic solution on the surface of the electrode is suppressed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	20.01.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	15.03.2005
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3728791
[Date of registration]	14.10.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2005-06492
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	13.04.2005
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-245834

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
C 0 1 D 15/00			C 0 1 D 15/00	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-56085

(22)出願日 平成8年(1996)3月13日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 島 邦久

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 小湊 あさを

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 安川 栄起

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

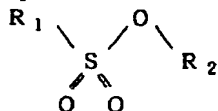
(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用電解液

(57)【要約】

【課題】 サイクル特性の良好なリチウム二次電池用電解液の提供。

【解決手段】 リチウム塩を溶質とし、これを溶解する有機溶媒および下式 (I) で示されるアルカンスルホン酸アルキル、

【化1】



(I)

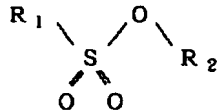
〔ただし、式中のR₁及びR₂は各々独立していて、炭素数1～6のアルキル基を表す。〕を含有するリチウム二次電池用電解液であって、該電解液中に占める前式 (I) で示されるアルカンスルホン酸アルキルの濃度が0.1～50重量%であるリチウム二次電池用電解液。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム塩を溶質とし、これを溶解する有機溶媒および下記式（I）で示されるアルカンスルホン酸アルキル

【化1】



〔ただし、式中のR₁及びR₂は各々独立していて、炭素数1～6のアルキル基を表す。〕を含有するリチウム二次電池用電解液であって、該電解液中に占める前式（I）で示されるアルカンスルホン酸アルキルの濃度が0.1～50重量%であるリチウム二次電池用電解液。

【請求項2】 アルカンスルホン酸アルキルが、メタンスルホン酸メチルまたはメタンスルホン酸エチルである請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用の電解液に関するものであり、リチウム二次電池用の有機溶媒電解液のサイクル特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化、携帯化にともない、高エネルギー密度の電池の開発が求められている。その有力候補として、コークス、黒鉛等の炭素材料が、デンドライト状の電析リチウムの成長による内部短絡の危険性がないため、以前から提案されていた金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に変わる新しい負極材料として注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような炭素材料を負極に用いた場合でも、充放電サイクルの進行とともに炭素負極上で電解液が分解して電池容量が次第に低下するという問題があった。また、炭素材料の黒鉛化度が高くなると、容量が大きくなる反面、電解液を分解しやすくなり、サイクル特性が悪くなるという傾向がある。本発明は、以上の課題を解決するものであり、充放電サイクルの進行にともなう炭素電極上の分解が少ないリチウム二次電池用電解液を提供するものである。

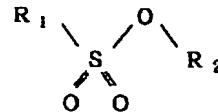
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウム塩を溶質とし、これを溶解する有機溶媒および下式（I）で示されるアルカンスルホン酸アルキル

【0005】

【化2】

2



(I)

【0006】〔ただし、式中のR₁及びR₂は各々独立していて、炭素数1～6のアルキル基を表す。〕を含有するリチウム二次電池用電解液であって、電解液中に占める前式（I）で示されるアルカンスルホン酸アルキルの濃度が0.1～50重量%であるリチウム二次電池用電解液を提供するものである。

【0007】

【作用】 本発明においては、黒鉛等の炭素材料を電極材料として用いた場合に問題となる電解液の分解劣化を、当該電解液にアルカンスルホン酸アルキルを所定量含有させ、電極表面上に皮膜を生成させて、電解液の分解を抑制し、サイクル特性の改善が実現できる。

【0008】

【発明の実施の形態】

アルカンスルホン酸アルキル：本発明において、リチウム二次電池用電解液は、前記式（I）で示されるアルカンスルホン酸アルキルを0.1～50重量%、好ましくは0.3～10重量%含有しており、このアルカンスルホン酸アルキルが炭素負極と反応して、リチウムイオン透過性の高い皮膜を炭素電極表面に形成し、この皮膜が電解液の分解を抑制する。かかるアルカンスルホン酸アルキルとしては、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸ブチル、プロパンスルホン酸メチル、プロパンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸プロピル、プロパンスルホン酸ブチル、ブタンスルホン酸メチル、ブタンスルホン酸エチル、ブタンスルホン酸プロピル、ブタンスルホン酸ブチルが例示される。

【0009】 本発明において、アルカンスルホン酸アルキルの電解液中に占める含有量が0.1～50重量%と限定されるのは、同含有量が0.1重量%未満の場合は、十分な厚さの皮膜が形成されないため、炭素電極表面上における電解液の分解を抑制できず、サイクル特性が十分に改善できないためである。一方、同含有量が50重量%を越えた場合は、皮膜が厚くなりすぎてリチウムイオン透過性が悪くなるため、極板の反応抵抗が増大し、サイクル特性が低下するためである。

【0010】 有機溶媒と溶質：電解液の溶質及び溶媒については従来二次電池用電解液として提案及び使用されている種々の材料を用いることが可能である。

（有機溶媒） 有機溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクト

3

ン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンから選ばれた単一溶媒あるいはこれらの複数の混合溶液が使用される。

(溶質) 溶質のリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiAsF_6 などが利用できる。リチウム塩は、前記有機溶媒に溶解される。このリチウム塩よりなる溶質の電解液中の濃度は0.5~1.5M(モル/リットル)である。

【0011】リチウム二次電池：図1は、実施例及び比較例において作製した炭素電極を正極とするリチウム二次電池(コイン型；直径20mm、厚さ1.6mm)の断面図である。このコイン型セルは、ステンレス製ケース1、ステンレス製封口板2、天然黒鉛を銅シートに敷いた正極3、金属リチウムシートの負極4、有機溶媒電解液に浸された多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータ5、絶縁ガasket6とから構成されている。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1

図1に示すコイン型セル(リチウム二次電池)を作製した。ここで、有機溶媒電解液は、炭酸エチレン(EC)22.9gと炭酸プロピレン(PC)21.0gを体積比5:5で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 5.6gを電解質として溶解させ、さらにメタンスルホン酸メチルを電解液中に0.5g含有させたものを用いた。電解液中の LiPF_6 濃度は、1.0M(モル/リットル)で、メタンスルホン酸メチルの濃度は1重量%である。

【0013】実施例2

アルカンスルホン酸アルキルとしてメタンスルホン酸エチルを用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。

比較例1

アルカンスルホン酸アルキルを含有しない電解液として炭酸エチレン(EC)23.1gと炭酸プロピレン(PC)21.2gを体積比5:5で混合した混合溶媒に、 LiPF_6 5.7gを溶解させたものを用いた外は、実施例1と同様にしてコイン型セルを作製した。

【0014】(サイクル特性の測定) 実施例1~2および比較例1で得たコイン型セルについて、0.613mAで放電終止電圧0.0Vまで放電した後、0.613mAで充電終止電圧1.0Vまで充電して、各電解液を

4

用いたコイン型セルのサイクル特性を調べた。その結果を図2に示す。図2には、各電解液を用いたコイン型セルのサイクル特性を、縦軸に炭素材料1g当たりの容量である炭素負極容量(mAh/g)を、横軸にサイクル数(回)をとったグラフを示した。同図が示すように本発明の電解液を用いたコイン型セルの炭素電極容量は、比較電解液を用いた場合と比べ、初期サイクルから大きい。

【0015】また図3で示すように、本発明の電解液を用いたコイン型セルの容量維持率(実施例1:97%、実施例2:99%)は、比較用の電解液を用いた場合の容量維持率(85%)と比較して小さい。このことから、電解液に添加したアルカンスルホン酸アルキルにより、炭素電極表面にリチウムイオン透過性の高い皮膜が生成し、充放電時の電解液の分解による容量低下が抑制されることがわかる。上記実施例では、アルカンスルホン酸アルキルとしてメタンスルホン酸メチル及びメタンスルホン酸エチルを用いた場合を例に説明したが、メタンスルホン酸プロピル、メタンスルホン酸ブチル、エタンスルホン酸メチル、エタンスルホン酸エチル、エタンスルホン酸プロピル、エタンスルホン酸ブチル、プロパンスルホン酸メチル、プロパンスルホン酸エチル、プロパンスルホン酸プロピル、プロパンスルホン酸ブチル、ブタンスルホン酸メチル、ブタンスルホン酸エチル、ブタンスルホン酸プロピル、ブタンスルホン酸ブチルなどの他のアルカンスルホン酸アルキルを用いた場合にも同様な優れたサイクル特性を示す電解液を得ることができる。

【0016】

【発明の効果】リチウム二次電池用電解液に含まれるアルカンスルホン酸アルキルが炭素電極の表面で反応し、リチウムイオン透過性の高い皮膜(保護膜)が形成され、電極表面における電解液の分解劣化が抑制される。そのため本発明の電解液を用いたコイン型セルは、充放電サイクルの進行と共に起きる容量劣化が小さいなど、優れた特有の効果を発現する。

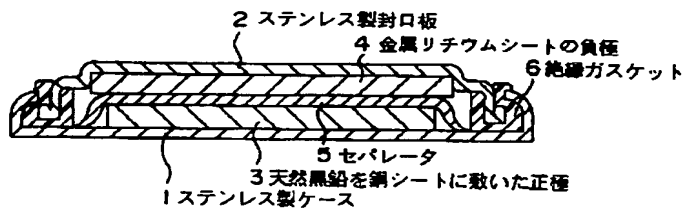
【図面の簡単な説明】

【図1】コイン型セルの断面図である。

【図2】コイン型セルのサイクル特性を示すグラフである。

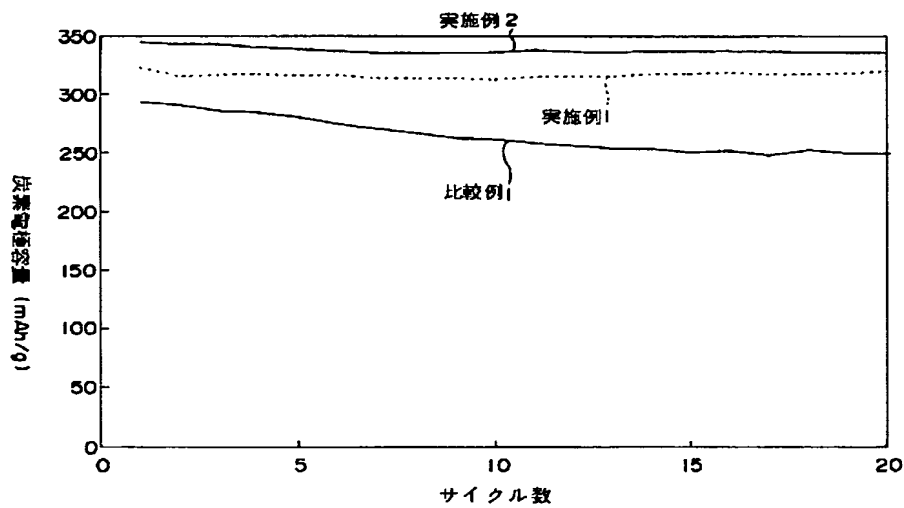
【図3】コイン型セルの容量維持率を示すグラフである。

【図1】

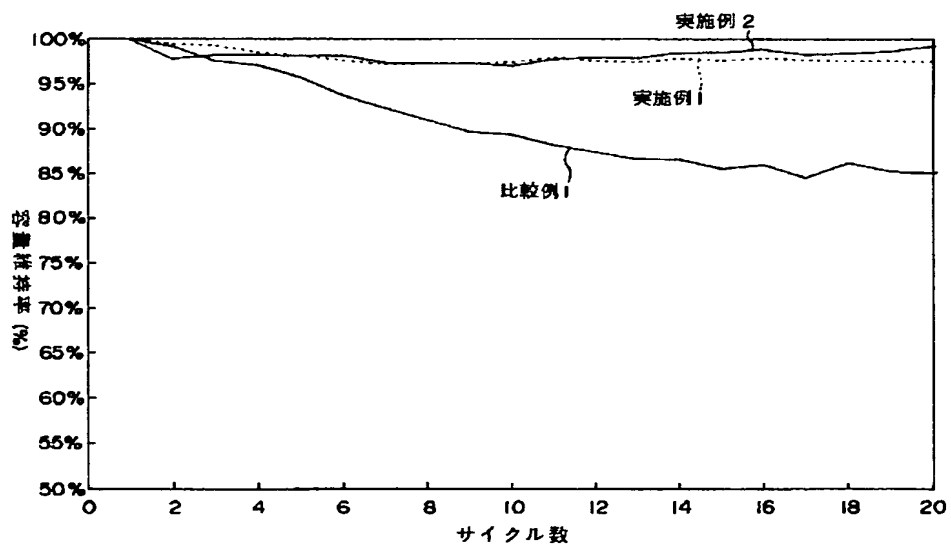


コイン型セル

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 森 彰一郎

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号

三菱化学株式会社筑波研究所内